

## Ti-7333 钛合金低温时效过程中 $\omega$ 相的析出行为

蒙彩思, 欧文超, 花珂, 唐斌, 寇宏超, 李金山

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要:** 对近  $\beta$  型 Ti-7333(Ti-7Mo-3Cr-3Nb-3Al)合金在 350 °C 进行不同时间的等温时效, 结合 XRD 及 TEM 分析得出该合金等温在时效过程中的组织演变规律, 并采用等温热膨胀分析方法研究  $\omega$  相变动力学行为。结果表明: Ti-7333 合金固溶后淬火获得单一的  $\beta$  组织, 350 °C 时效 4 h 弥散析出细小的颗粒状  $\omega$  相; 经时效 8 h 后,  $\omega$  相长大且均匀、弥散分布于  $\beta$  基体中; 经 20 h 时效后,  $\beta$  基体中除含有  $\omega$  相外, 还析出细小的次生  $\alpha$  相。同时,  $\omega$  相聚集成团, 造成分布不均匀, 且伴随着次生  $\alpha$  相的析出,  $\omega$  相形貌发生变化。这是由于等温时效温度低、淬火得到的不稳定  $\beta$  相未能直接转变成  $\alpha$  相, 而是通过先生成过渡相  $\omega$  相再由  $\omega$  相转变成  $\alpha$  相, 使得合金相稳定性增加。

**关键词:** Ti-7333 钛合金;  $\omega$  相; 次生  $\alpha$  相; 等温时效

中图分类号: TG146.23

文献标志码: A

## Precipitation behavior of $\omega$ phase of Ti-7333 titanium alloy during low temperature aging

MENG Cai-si, OU Wen-chao, HUA Ke, TANG Bin, KOU Hong-chao, LI Jin-shan

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Dilatometry method was used to study the  $\omega$  phase transformation kinetics of a near- $\beta$  Ti-7333 titanium alloy Ti-7Mo-3Cr-3Nb-3Al during 350 °C isothermal aging for different time. The microstructure evolution was obtained by means of XRD and TEM observation. It is indicated that the single  $\beta$  phase can be obtained during cooling of Ti-7333 alloy from the solution treatment temperature. Aging at low temperature 350 °C for 4 h, fine  $\omega$  particles precipitate in the  $\beta$  matrix homogenously. Aging for 8 h,  $\omega$  particles grow up with a relatively slow speed and distribute in  $\beta$  matrix evenly and dispersively. After aging for 20 h, the secondly  $\alpha$  phase precipitates in the  $\beta$  matrix besides  $\omega$  particles. And the coarser  $\omega$  particles form as groups in a quite non-uniform fashion. The morphology of the  $\omega$  phase particles changes slightly for the formation of secondly  $\alpha$  phase. This mainly ascribes that the unstable  $\beta$  phase has no ability to transform into  $\alpha$  phase at low temperature. In order to improve the phase stability, the unstable  $\beta$  phase firstly transforms into  $\omega$  phase and then the  $\omega$  phase transforms into  $\alpha$  phase.

**Key words:** Ti-7333 titanium alloy;  $\omega$  phase; secondly  $\alpha$  phase; isothermal aging

近  $\beta$  钛合金因其具有强度高、塑性好、深淬透性等特点而受到广泛关注<sup>[1]</sup>。近  $\beta$  钛合金可通过在  $\beta$  基体中均匀析出细小的次生  $\alpha$  相而实现很好的强塑性匹配。因此,  $\beta$  基体中次生  $\alpha$  相的体积分数、形貌、尺寸和分布都对合金的强化产生重要影响<sup>[2-4]</sup>。近年来, 很多研究者在对近  $\beta$  钛合金及亚稳  $\beta$  钛合金的研究中

发现, 在低温时效过程中析出细小均匀的  $\omega$  相可作为  $\alpha$  相的形核质点, 辅助  $\alpha$  相形核, 从而使得  $\alpha$  相在  $\beta$  基体中均匀分布, 起到强化效果<sup>[4-5]</sup>。Ti-7333 合金是一种新型近  $\beta$  型高强钛合金<sup>[6]</sup>, 研究其低温时效相变及组织演变规律可为近  $\beta$  钛合金的强化机制提供重要的实验依据和研究资料, 具有重要的指导意义。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51301135)

收稿日期: 2013-07-28; 修订日期: 2013-10-10

通信作者: 唐斌, 讲师, 博士; 电话: 029-88460361; E-mail: toby@nwpu.edu.cn

本文作者以 Ti-7333 合金为研究对象, 探讨该合金在低温时效过程中的相变和组织演变规律, 为进一步开发合金性能、实现组织性能控制提供依据。

## 1 实验

Ti-7333 合金经真空电弧熔炼后于  $\beta$  相区开坯及粗锻, 再在  $\alpha+\beta$  相区终锻成  $d150\text{ mm}$  的棒材。通过金相法测定其  $\beta$  相变点为  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。采用电火花切割机切出  $d5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  的圆柱作为热膨胀的试样及热处理实验研究。

首先将试样置于卧式炉中进行  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\text{ min}$  的固溶处理, 随后进行水冷。通过 XRD 分析其淬火组织为全  $\beta$  组织。取一个  $d5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  试样进行等温热膨胀实验, 等温热膨胀实验的目的是获得 Ti-7333 合金的等温时效动力学特征。等温热膨胀试样在高纯氩气保护下以  $1\text{ K/min}$  的升温速率升温至  $350\text{ }^\circ\text{C}$  后进行等温时效  $20\text{ h}$ 。为了得到等温时效过程中的显微组织演变规律, 将固溶试样在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  分别等温时效 4、8 及  $20\text{ h}$  后进行淬火, 利用 PHILIPS X'Pert MPD 型 X 射线衍射仪确定相组成和 Tecnai F30  $G^2$  场发射透射电镜进行组织形貌观察和相结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ti-7333 合金的等温热膨胀动力学

图 1 所示为 Ti-7333 合金在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  等温时效  $20\text{ h}$  后的等温动力学曲线。由图 1 可知, 膨胀量呈现先减小后增大的趋势。 $AB$  段为曲线下降阶段, 对应于等温  $\omega$  相析出, 在  $400\sim 740\text{ min}$  之间  $AB$  段下降速度逐渐趋缓, 意味着  $\omega$  相析出逐渐达到平衡, ZHOU 等<sup>[7]</sup>在对 TB13 钛合金的研究结果中指出:  $\omega$  相的析出是一个形核长大过程, 长大速率由扩散控制, 且随着  $\omega$  相体积分数的逐渐增大,  $\omega$  相激活能逐渐升高, 即从基体中析出  $\omega$  相的难度逐渐增大。由此可知, Ti-7333 合金在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  等温时效过程中,  $\omega$  相也是以形核长大的方式析出,  $\omega$  相变持续时间约为  $8\text{ h}$ 。 $BC$  段为曲线上升阶段, 对应等温  $\omega$  相向  $\alpha$  相转变, 相变初期  $\alpha$  相析出较慢,  $960\text{ min}$  后  $\alpha$  相转变量呈直线增大。在连续升温热膨胀实验中, 等温  $\omega$  相开始转变时对应热膨胀曲线呈下降趋势, 随着温度的升高曲线先下降后上升,

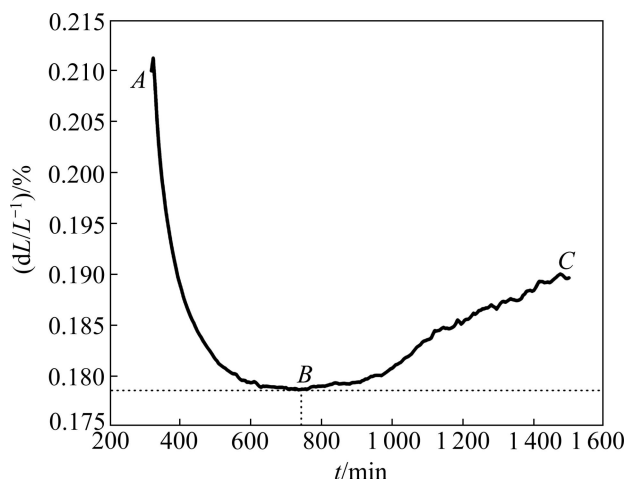


图 1 Ti-7333 合金在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  下的等温膨胀动力学曲线

Fig. 1 Dilatometry kinetics curve of Ti-7333 titanium alloy measured at  $350\text{ }^\circ\text{C}$

这意味着发生了  $\alpha$  相转变<sup>[8]</sup>。本研究结果与连续升温热膨胀所得到的结果相似。

### 2.2 等温时效过程中 Ti-7333 合金的相组成分析

图 2 所示为 Ti-7333 合金在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  固溶及  $350\text{ }^\circ\text{C}$  等温时效不同时间的 XRD 谱。如图 2 所示, 经固溶后淬火试样的 XRD 谱显示为单一的  $\beta$  相, 然而  $\beta$  相的衍射峰较宽, 这可能是在淬火过程中发生了亚稳  $\beta$  相的分解。时效  $4\text{ h}$  以后, XRD 谱中除了有  $\beta$  相的衍射峰外, 还存在  $\omega$  相的衍射峰, 且  $\beta$  衍射峰逐渐尖锐

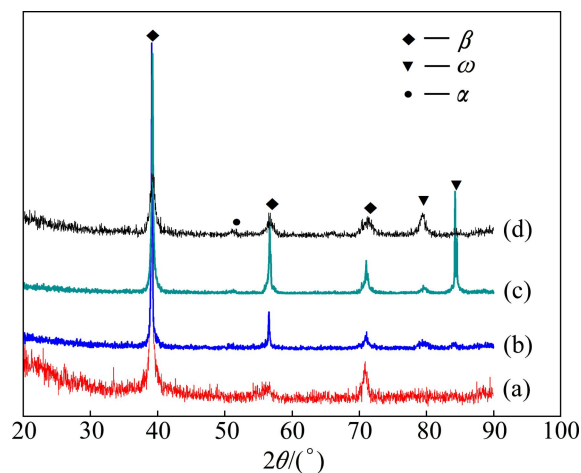


图 2 Ti-7333 合金经固溶及等温时效处理后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns for Ti-7333 alloy after solution treatment (a) and  $350\text{ }^\circ\text{C}$  isothermal aging ((b), (c), (d)) for different times: (a) ST,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30\text{ min}$ ; (b) AG,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4\text{ h}$ ; (c) AG,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ h}$ ; (d) AG,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ h}$

化,这意味着 $\omega$ 相析出伴随着 $\beta$ 相的稳定。时效8 h后, $\omega$ 相衍射峰逐渐变强,且并未出现 $\alpha$ 相的衍射峰,这说明8 h时效 $\beta$ 基体中只有 $\omega$ 相的析出。时效20 h后,XRD谱中出现了 $\alpha$ 相的衍射峰,但其强度很低,表明此时 $\alpha$ 相的体积分数较小。XRD分析结果表明:Ti-7333合金在固溶条件下的组织几乎全为 $\beta$ 组织,随着时效时间的延长,发生 $\beta \rightarrow \omega$ 转变。超过8 h后, $\omega$ 相开始转变成 $\alpha$ 相。由此可知,在350 °C等温时效过程中,由于 $\beta$ 稳定元素扩散较慢,且相变驱动力不足,不能直接发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变,因此首先析出 $\omega$ 相,随后发生 $\omega \rightarrow \alpha$ 转变。

### 2.3 等温时效过程中 Ti-733 合金的显微组织演化

如图3(a)所示,固溶后淬火得到的只有单一的 $\beta$ 相, $\beta$ 基体中无任何析出相,在从 $[110]\beta$ 轴获得的衍射谱(见图3(b))显示只有 $\beta$ 相的衍射斑点,同时斑点之间存在着微弱的衍射条纹,这可能是亚稳 $\beta$ 相的分

解造成的。时效4 h后,由图3(c)的暗场像可以看出,在 $\beta$ 基体中均匀地析出纳米尺度的颗粒状 $\omega$ 相(颗粒直径 $<5$  nm)。图3(d)所示的衍射谱显示,除了 $\beta$ 相的衍射斑点外,在 $\beta$ 斑点的 $1/3 \sim 2/3$ 处还出现微弱的衍射斑点,表明存在两种 $\omega$ 相变体。

经时效8 h后,从图4(a)的暗场像看出,基体中存在高度均匀、弥散分布的颗粒状 $\omega$ 相,且尺寸较时效4 h的粗大。此时得到的 $\omega$ 相衍射斑点(见图4(b))强度更高,这说明时效8 h后析出相 $\omega$ 的体积分数大于时效4 h析出相 $\omega$ 的体积分数。由图4(c)可知,时效20 h后, $\omega$ 相尺寸更为粗大,且聚集成团造成分布不均匀;通过图4(d)所示的衍射谱可以看出,在 $\beta$ 相和 $\omega$ 的衍射斑点中间还出现一组微弱的衍射斑点,表明此时产生了次生 $\alpha$ 相,这与文献[9-12]的报道一致,且次生 $\alpha$ 相的析出使得 $\omega$ 相的形貌发生变化<sup>[9]</sup>。时效不同时间获得的 $\omega$ 相尺寸如表1所列。由于时效4 h析出的 $\omega$ 相尺寸过小,无法精确统计。

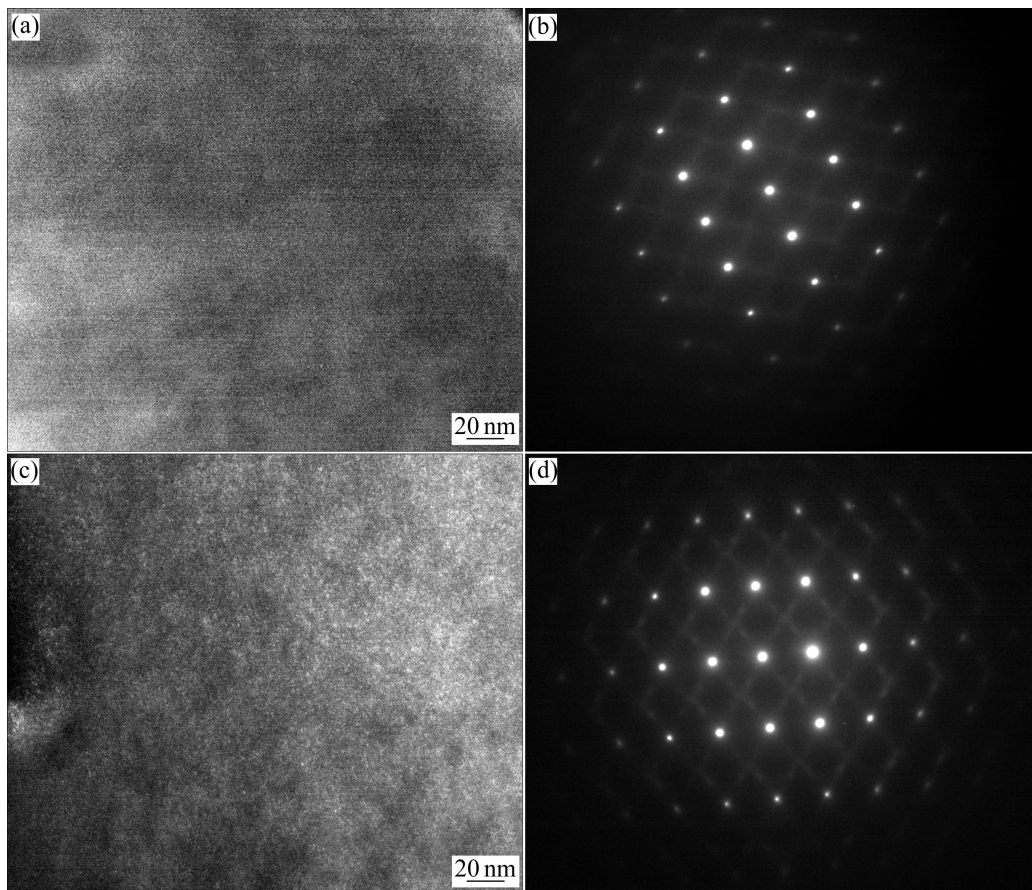


图3 Ti-7333合金固溶与350 °C时效4 h的暗场像和TEM衍射花样

Fig. 3 Dark-field images and TEM diffraction patterns of Ti-7333 alloy after solution treatment ((a), (b)) and 350 °C isothermal aging treatment for 4 h ((c), (d)): (a), (c) Dark-field image of fine scale  $\omega$  particles within  $\beta$  matrix; (b), (d) TEM diffraction patterns from  $[110]\beta$  zone axis

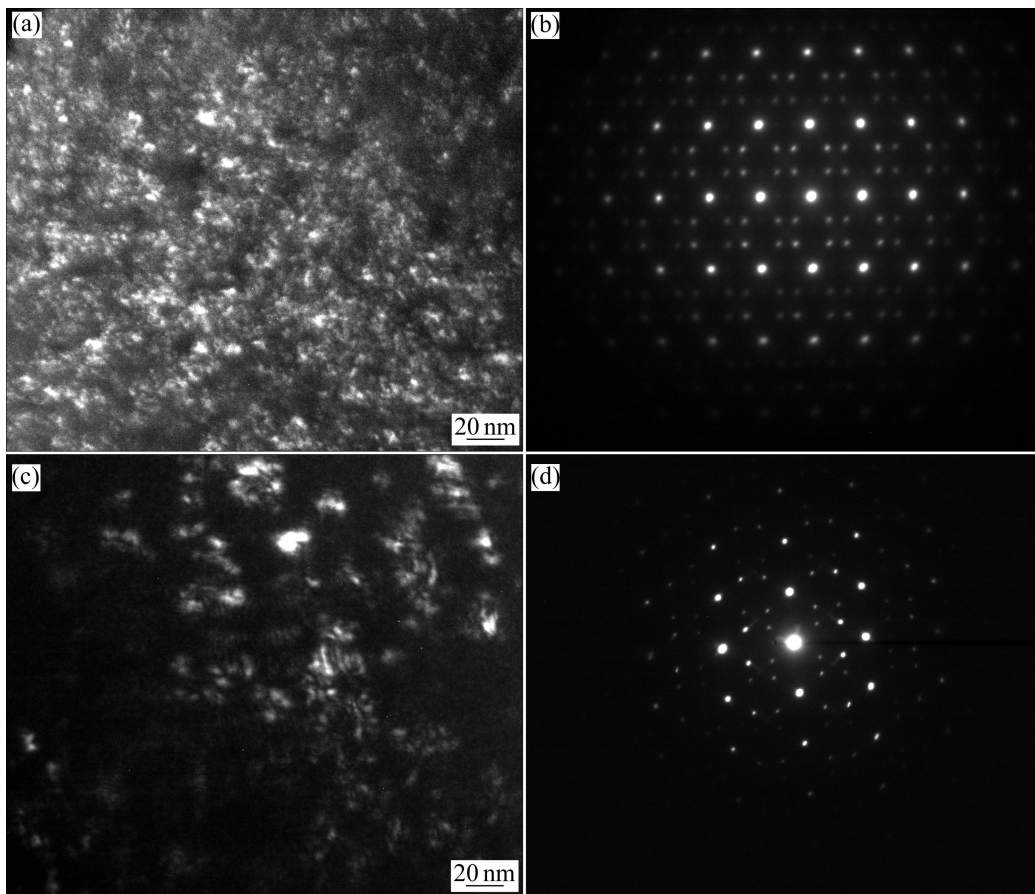


图 4 Ti-7333 合金经 350 °C 等温时效 8 和 20 h 的暗场像和 TEM 衍射花样

Fig. 4 Dark-field images ((a), (b)) and TEM diffraction patterns of Ti-7333 alloy after 350 °C isothermal aging treatment for 8 ((a), (b)) and 20 h ((c), (d)): (a), (c) Dark-field images of fine scale  $\omega$  particles within  $\beta$  matrix; (b), (d) TEM diffraction patterns from [110]  $\beta$  zone axis

表 1 Ti-7333 合金经 350 °C 等温时效不同时间获得的  $\omega$  相的平均直径

Table 1 Average diameters of  $\omega$  phase precipitated from Ti-7333 alloy after 350 °C isothermal aging treatment for different times

Aging time/h	Average diameter/nm
4	—
8	7.91
20	17.82

由图 3 和 4 可知,  $\omega$  相与  $\beta$  基体存在如下晶体学位相关系:  $(\bar{1}\bar{1}20)_{\omega} // (\bar{1}\bar{1}10)_{\beta}$ 。李士凯等<sup>[13]</sup>研究了 Ti10V2Fe3Al 合金  $\omega$  相的形成规律及  $\omega$  相对合金性能的影响, 发现随着处理温度的升高,  $\omega$  相析出现象明显, 合金塑性降低。可见, 延长时效时间及提高时效温度都有利于  $\omega$  相析出。

综合以上分析说明, 350 °C 等温时效时, 依次发生的相变如下:  $\beta \rightarrow \omega$ ,  $\beta + \omega \rightarrow \alpha$ 。另外, 相比 Ti-5553 合金 350 °C 时效 2 h 时  $\omega$  相和次生  $\alpha$  相共存<sup>[4]</sup>, Ti-7333 合金时效时次生  $\alpha$  相以  $\omega$  相作为形核质点析出所需的时间更长。

### 3 结论

- 1) Ti-7333 合金固溶淬火后得到单一的  $\beta$  组织。
- 2) Ti-7333 合金在 350 °C 等温时效 4 h 开始析出  $\omega$  相, 时效 8 h 后开始发生  $\omega \rightarrow \alpha$  相变。且随着时效时间的延长,  $\omega$  相长大聚集成团, 分布不均匀, 由于次生  $\alpha$  相析出, 因此,  $\omega$  相的形状发生一定程度的变化。
- 3) 低时效温度条件下,  $\omega$  相长大速度缓慢, 时效 20 h 后开始析出  $\alpha$  相。由  $\omega \rightarrow \alpha$  相转变得到的次生  $\alpha$

相长大速度也缓慢,又由于次生 $\alpha$ 相含量低,因此,在XRD谱上的衍射峰和TEM得到的衍射斑点均很小。

## REFERENCES

- [1] BOYER R R, BRIGGS R D. The use of titanium alloys in the aerospace industry [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(6): 681–685.
- [2] SHEVEL'KOV V V. Structural conversions in VT22 titanium alloy during aging [J]. *Titanium and its Alloys*, 1992, 8: 33–37.
- [3] FANNING J C. Properties of TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe) [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, 14(6): 788–791.
- [4] NAG S, BANERJEE R, SRINIVASAN R, HWANG J Y, HARPER M, FRASER H L.  $\omega$ -assisted nucleation and growth of a precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe  $\beta$  titanium alloy [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57: 2136–2147.
- [5] PRIMA F, VERMAUT P, TEXIER G, ANSEL D, GLORIAN T. Evidence of  $\alpha$ -nanophase heterogeneous nucleation from  $\omega$  particles in a  $\beta$ -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 645–648.
- [6] FAN J K, KOU H C, LAI M J, TANG B, CHANG H, LI J S. Characterization of hot deformation behavior of a new near beta titanium alloy: Ti-7333 [J]. *Materials and Design*, 2013, 49: 945–952.
- [7] ZHOU Zhong-bo, LAI Min-jie, TANG Bin, KOU Hong-chao, CHANG Hui, ZHU Zhi-shou, LI Jin-shan, ZHOU Lian. Non-isothermal phase transformation kinetics of  $\omega$  phase in TB-13 titanium alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527: 5100–5104.
- [8] GLORIAN T, TEXIER G, SUN F, THIBON I, PRIMA F, SOUBEYROUX J L. Characterization of nanophase precipitation in a metastable  $\beta$  titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58: 271–274.
- [9] OHMORI Y, OGO T, NAKAI K, KOBAYASHI S. Effects of  $\omega$ -phase precipitation on  $\beta \rightarrow \alpha$ ,  $\alpha''$  transformations in a metastable  $\beta$  titanium alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 312: 182–188.
- [10] OHMORI Y, NATSUI H, NAKAI K, OHTSUBO H. Effects of  $\omega$  phase formation on decomposition of  $\alpha/\beta$  duplex phase structure in a metastable  $\beta$  Ti alloy [J]. *Materials Transactions—JIM*, 1998, 39(1): 40–48.
- [11] AZIMZADEH S, RACK H J. Phase Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29: 2455–2467.
- [12] BANERJEE R, COLLINS P C, BHATTACHARYYA D, BANERJEE S, FRASER H L. Microstructural evolution in laser deposited compositionally graded  $\alpha/\beta$  titanium-vanadium alloys [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(11): 3277–3292.
- [13] 李士凯, 余魏, 廖志谦, 闫飞昊, 王美姣.  $\omega$  相对 Ti10V2Fe3Al 合金性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(1): 387–392.
- LI Shi-kai, YU Wei, LIAO Zhi-qian, YAN Fei-hao, WANG Mei-jiao. Effects of  $\omega$  phase on properties of Ti10V2Fe3Al alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 387–392.

(编辑 陈卫萍)